

(1)

PRODUCTION OF POLYMER

Publication number: JP2001002734 (A)

Publication date: 2001-01-09

Inventor(s): HIRATA TAKESHI; YUASA TSUTOMU; NAGARE KOICHIRO; KAWAKAMI HIROKATSU +

Applicant(s): NIPPON CATALYTIC CHEM IND +

Classification:

- **International:** C04B24/26; C08F2/00; C08F2/38; C08F220/06; C08F220/26; C08F290/06; C04B103/32; C04B24/00; C08F2/00; C08F2/38; C08F220/00; C08F290/00; (IPC1-7): C04B103/32; C04B24/26; C08F2/00; C08F2/38; C08F220/06; C08F220/26; C08F290/06

- **European:** C04B24/26K

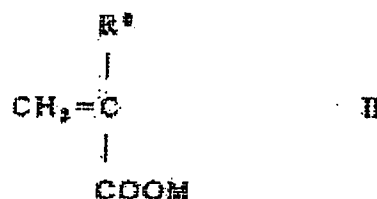
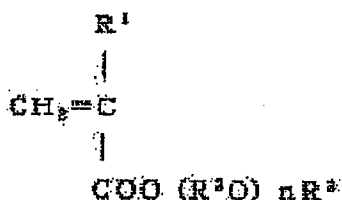
Application number: JP19990178661 19990624

Priority number(s): JP19990178661 19990624

Abstract of JP 2001002734 (A)

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method for producing a polymer useful for cement additive having excellent storage stability, capable of improving productivity while keeping high water reducing performance by polymerizing a specific glycol-based monomer with an unsaturated carboxylic acid-based monomer while keeping concentration of water in a reactor during polymerization to a specific amount or below.

SOLUTION: When polymerization is carried out by using at least (A) an unsaturated polyalkylene glycol-based monomer and (B) an unsaturated carboxylic acid-based monomer, the concentration of water in a reactor during the polymerization is kept to ≤ 50 wt.% and at least a part of the monomers during the polymerization is previously initially charged into the reactor and residual monomers are charged into the reactor after initiation of the polymerization, and these monomers are polymerized to provide the objective polymer useful for cement additive without adding any antifoam agent. The component A is preferably a monomer of formula I [R¹ is H or methyl; R²O is a 2-28C oxyalkylene or a mixture of two or more kinds of 2-28C oxyalkylenes; R³ is phenyl, or the like; (n) is 1-300] and the component B is preferably a monomer of formula II [R⁴ is H or methyl; M is a monovalent metal, or the like].



Data supplied from the **espacenet** database — Worldwide

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2001-2734

(P2001-2734A)

(43)公開日 平成13年1月9日(2001.1.9)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード*(参考)
C 0 8 F 220/06		C 0 8 F 220/06	4 J 0 1 1
C 0 4 B 24/26		C 0 4 B 24/26	E 4 J 0 2 7
			F 4 J 1 0 0
C 0 8 F 2/00		C 0 8 F 2/00	A
2/38		2/38	
審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 19 頁) 最終頁に続く			

(21)出願番号	特願平11-178661	(71)出願人	000004628 株式会社日本触媒 大阪府大阪市中央区高麗橋4丁目1番1号
(22)出願日	平成11年6月24日(1999.6.24)	(72)発明者	枚田 健 大阪府吹田市西御旅町5番8号 株式会社 日本触媒内
		(72)発明者	湯浅 務 大阪府吹田市西御旅町5番8号 株式会社 日本触媒内
		(72)発明者	流 浩一郎 大阪府吹田市西御旅町5番8号 株式会社 日本触媒内
		最終頁に続く	

(54)【発明の名称】 重合体の製造方法

(57)【要約】

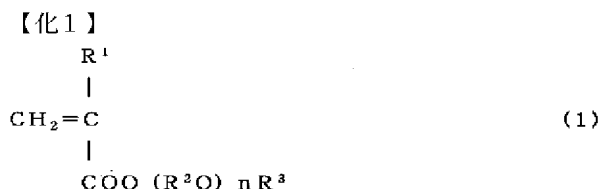
【課題】高い減水性能を維持したまま生産性を改善するセメント添加剤の製造方法を提供し、また、効果的に空気連行性を低下させ、貯蔵安定性に優れたセメント添加剤の製造方法を提供することにある。

【解決手段】重合中の反応器内の水の濃度を50重量%以下とし、且つ、重合する単量体の少なくとも一部をあらかじめ反応器に初期仕込みし、重合開始以降に、残りの単量体を反応器に投入することを特徴とする製造方法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】少なくとも不飽和ポリアルキレングリコール系単量体(I)と、不飽和カルボン酸系単量体(II)とを用いて重合するに際し、重合中の反応器内の水の濃度を50重量%以下とし、且つ、重合する単量体の少なくとも一部をあらかじめ反応器に初期仕込みし、重合開始以降に、残りの単量体を反応器に投入することを特徴とする重合体の製造方法。

【請求項2】不飽和ポリアルキレングリコール系単量体(I)が、下記の一般式(1)

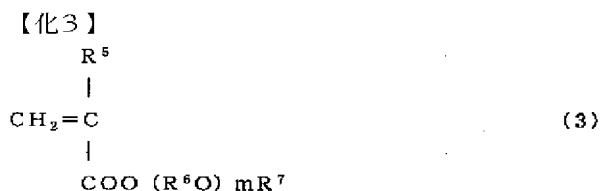


(但し、式中 R^1 は水素又はメチル基を表す。 R^2O は炭素数2～18のオキシアルキレン基の1種または2種以上の混合物を表し、炭素数2～18のオキシアルキレン基が2種以上の場合はブロック状に付加していても、ランダム状に付加していても良い。 R^3 は水素原子または炭素数1～30のアルキル基、フェニル基、アルキルフェニル基、アルケニル基を表し、 n はオキシアルキレン基の平均付加モル数であり1～300の数を表す。)で示される単量体(A)であり、不飽和カルボン酸系単量体(II)が、下記の一般式(2)



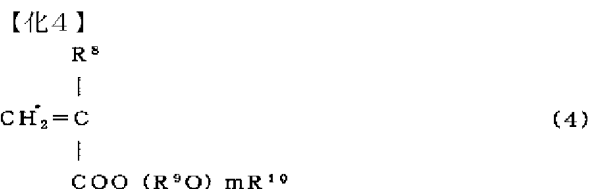
(但し、 R^4 は水素またはメチル基を表し、 M は水素、一価金属、二価金属、アンモニウムまたは有機アミンを表す。)で示される単量体(B)である請求項1に記載の重合体の製造方法。

【請求項3】不飽和ポリアルキレングリコール系単量体(I)として、少なくとも下記の一般式(3)



(但し、式中 R^5 は水素又はメチル基を表す。 R^6O は炭素数2～18のオキシアルキレン基の1種または2種以上の混合物を表し、そのオキシアルキレン基の50モル%以上は炭素数3～18のオキシアルキレン基である。炭素数2～18のオキシアルキレン基が2種以上の場合はブロック状に付加していても、ランダム状に付加して

いても良い。 R^7 は水素原子または炭素数1～30のアルキル基、フェニル基、アルキルフェニル基、アルケニル基を表し、 n はオキシアルキレン基の平均付加モル数であり1～300の数を表す。)で示される単量体(A-1)と、下記の一般式(4)

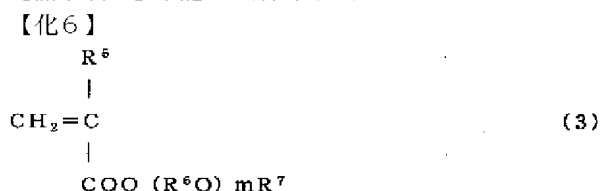


(但し、式中 R^8 は水素又はメチル基を表し、 R^9O は炭素数2～18のオキシアルキレン基の1種または2種以上の混合物を表し、そのオキシアルキレン基の50モル%以上はオキシエチレン基であり、またオキシアルキレン基が2種以上の場合はブロック状に付加していても、ランダム状に付加していても良く、 R^{10} は水素原子または炭素数1～30のアルキル基、フェニル基、アルキルフェニル基、アルケニル基を表し、 m はオキシアルキレン基の平均付加モル数であり1～300の数を表す。)で示される単量体(A-2)とを併用し、不飽和カルボン酸系単量体(II)として、下記の一般式(2)



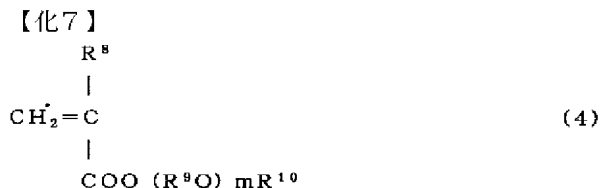
(但し、 R^4 は水素またはメチル基を表し、 M は水素、一価金属、二価金属、アンモニウムまたは有機アミンを表す。)で示される単量体(B)を用いる請求項1に記載の重合体の製造方法。

【請求項4】下記の一般式(3)



(但し、式中 R^5 は水素又はメチル基を表す。 R^6O は炭素数2～18のオキシアルキレン基の1種または2種以上の混合物を表し、そのオキシアルキレン基の50モル%以上は炭素数3～18のオキシアルキレン基である。炭素数2～18のオキシアルキレン基が2種以上の場合はブロック状に付加していても、ランダム状に付加していても良い。 R^7 は水素原子または炭素数1～30のアルキル基、フェニル基、アルキルフェニル基、アルケニル基を表し、 n はオキシアルキレン基の平均付加モル数であり1～300の数を表す。)で示される不飽和ポリアルキレングリコールエステル系単量体(A-1)、下

記の一般式(4)



(但し、式中 R^8 は水素又はメチル基を表し、 R^9O は炭素数2～18のオキシアルキレン基の1種または2種以上の混合物を表し、そのオキシアルキレン基の50モル%以上はオキシエチレン基であり、またオキシアルキレン基が2種以上の場合にはブロック状に付加していても、ランダム状に付加していても良く、 R^{10} は水素原子または炭素数1～30のアルキル基、フェニル基、アルキルフェニル基、アルケニル基を表し、 m はオキシアルキレン基の平均付加モル数であり1～300の数を表す。)で示される不飽和ポリアルキレングリコールエステル系単量体(A-2)、および下記的一般式(2)



(但し、 R^4 は水素またはメチル基を表し、 M は水素、一価金属、二価金属、アンモニウムまたは有機アミンを表す。)で示される不飽和モノカルボン酸系単量体

(B)を含む単量体混合物を水系媒体中で重合するに際し、重合中の反応器内の水の濃度を50重量%以下とすることを特徴とする重合体の製造方法。

【請求項5】該重合は、連鎖移動剤を用い、重合触媒を反応器に滴下することにより行なわれる請求項1～4のいずれか一つに記載の重合体の製造方法。

【請求項6】請求項1～5のいずれか一つに記載の重合体を含有するセメント添加剤。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、重合体の製造方法に関する。さらに詳しくは、減水性能、生産性に優れたセメント添加剤の製造方法、および、効果的にセメント組成物の空気連行性を低下させ、貯蔵安定性に優れたセメント添加剤の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】昨今、コンクリート業界においては、コンクリート建造物の耐久性と強度向上が求められており、高減水化が重要な課題となっている。このような問題を解決するために、ポリカルボン酸系のセメント添加剤を添加する方法が知られており、上記ポリカルボン酸系のセメント添加剤は、従来のリグニン系やナフタレン系などのセメント添加剤に比べてセメント分散性能が高

いために、高いスランプが得られ、容易に高減水を達成することが可能である。例えば、特公昭59-18338号公報には、(メタ)アクリル酸系単量体(イ)とポリアルキレングリコールモノ(メタ)アクリル酸系エステル系単量体(ロ)およびこれらの単量体と共重合可能な単量体(ハ)を特定の比率で用いて導かれた共重合体を主成分とするセメント分散剤が提案されている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】このような、ポリカルボン酸系のセメント添加剤を製造する方法としては、例えば上記特公昭59-18338号公報においては、重合媒体にイソプロピルアルコール或いはメタノールといった溶剤を用いた方法が例示されているが、この方法においては、溶剤回収工程を経て最終の製品形態である水溶液にせねばならず、生産性に問題が有った。また、同上記特公昭59-18338号公報においては、溶剤を用いずに水溶液重合する方法も開示されているが、重合中の反応器内の水の濃度は90重量%以上であり、水の濃度が高いため、これも生産性に問題が有った。

【0004】また、特願平10-184761号では、(メタ)アクリル酸系単量体とポリアルキレングリコール(メタ)アクリル酸系エステル系単量体を含む単量体混合物を、反応器内に全量仕込み、重合開始剤を滴下していくといった重合方法が例示されている。しかしながら、この製造方法では、得られた重合体の分子量分布がブロードになり、十分な減水性能が得られない。また、消泡剤を単量体混合物に混合して重合することで、貯蔵安定性と空気連行性が改善されると示されているが、十分な低空気連行性と貯蔵安定性は得られていない。

【0005】一方、特開平6-298557号にはポリエチレングリコールモノエステル単量体(C)、ポリプロピレングリコールモノエステル単量体(D)、不飽和カルボン酸単量体(E)を重合して得られた重合体が提案されている。ポリプロピレングリコールモノエステル単量体(D)は、消泡性を示すが、水に不溶である。特開平6-298557号では、反応器に水と単量体混合物全量を仕込み、重合開始剤を添加する製造方法であるが、反応器内の水の濃度が50重量%よりも高いため、単量体混合物中の単量体(D)が水媒体中で分離してしまい、重合体に導入するのは非常に困難であった。

【0006】したがって、本発明の目的は、高い減水性能を維持したまま生産性を改善するセメント添加剤の製造方法を提供することにある。また、消泡剤を別添加することなく、効果的にセメント組成物の空気連行性を低下させ、貯蔵安定性に優れたセメント添加剤の製造方法を提供することにある。

【0007】

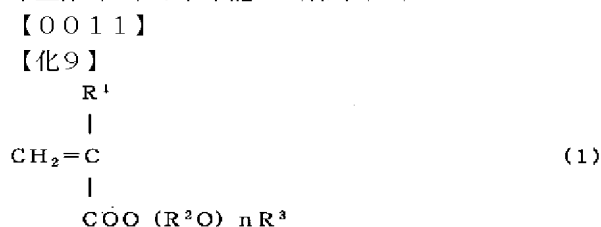
【課題を解決するための手段】本発明者らは、鋭意研究を重ねた結果、重合中の反応器内の水の濃度を50重量%以下とし、且つ、重合する単量体の少なくとも一部を

あらかじめ反応器に初期仕込みし、重合開始以降に、残りの単量体を反応器に投入することを特徴とする重合を行うことで、生産性を改善し、高い減水性能を有する重合体が生産可能であることを見出し、本発明を完成させた。また、重合中の反応容器内の水の濃度を50重量%以下とすることで、疎水性の高いポリアルキレングリコールモノエステル単量体を重合体に容易に導入することができ、消泡剤を別添加することなく、効果的にセメント組成物の空気連行性を低下させ、貯蔵安定性に優れたセメント添加剤を提供できることも見出した。

【0008】即ち、本発明は下記<1>～<6>により達成できる。

【0009】<1>少なくとも不飽和ポリアルキレングリコール系単量体(I)と、不飽和カルボン酸系単量体(II)とを用いて重合するに際し、重合中の反応器内の水の濃度を50重量%以下とし、且つ、重合する単量体の少なくとも一部をあらかじめ反応器に初期仕込みし、重合開始以降に、残りの単量体を反応器に投入することを特徴とする重合体の製造方法。

【0010】<2>不飽和ポリアルキレングリコール系単量体(I)が、下記の一般式(1)



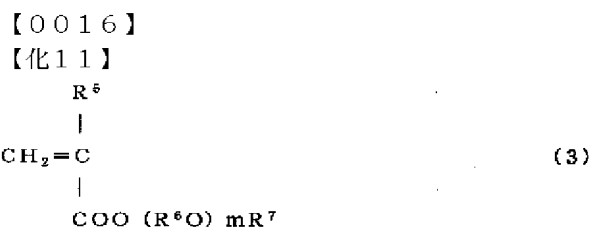
【0012】(但し、式中R¹は水素又はメチル基を表す。R²Oは炭素数2～18のオキシアルキレン基の1種または2種以上の混合物を表し、炭素数2～18のオキシアルキレン基が2種以上の場合はブロック状に付加していても、ランダム状に付加していても良い。R³は水素原子または炭素数1～30のアルキル基、フェニル基、アルキルフェニル基、アルケニル基を表し、nはオキシアルキレン基の平均付加モル数であり1～300の数を表す。)で示される単量体(A)であり、不飽和カルボン酸系単量体(II)が、下記の一般式(2)



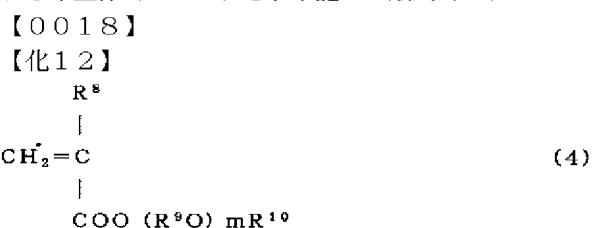
【0014】(但し、R⁴は水素またはメチル基を表し、Mは水素、一価金属、二価金属、アンモニウムまたは有機アミンを表す。)で示される単量体(B)である前記<1>に記載の重合体の製造方法。

【0015】<3>不飽和ポリアルキレングリコール系

単量体(I)として少なくとも、下記の一般式(3)



【0017】(但し、式中R⁵は水素又はメチル基を表す。R⁶Oは炭素数2～18のオキシアルキレン基の1種または2種以上の混合物を表し、そのオキシアルキレン基の50モル%以上は炭素数3～18のオキシアルキレン基である。炭素数2～18のオキシアルキレン基が2種以上の場合はブロック状に付加していても、ランダム状に付加していても良い。R⁷は水素原子または炭素数1～30のアルキル基、フェニル基、アルキルフェニル基、アルケニル基を表し、nはオキシアルキレン基の平均付加モル数であり1～300の数を表す。)で示される単量体(A-1)と、下記の一般式(4)



【0019】(但し、式中R⁸は水素又はメチル基を表し、R⁹Oは炭素数2～18のオキシアルキレン基の1種または2種以上の混合物を表し、そのオキシアルキレン基の50モル%以上はオキシエチレン基であり、またオキシアルキレン基が2種以上の場合はブロック状に付加していても、ランダム状に付加していても良く、R¹⁰は水素原子または炭素数1～30のアルキル基、フェニル基、アルキルフェニル基、アルケニル基を表し、mはオキシアルキレン基の平均付加モル数であり1～300の数を表す。)で示される単量体(A-2)とを併用し、不飽和カルボン酸系単量体(II)として、下記の一般式(2)

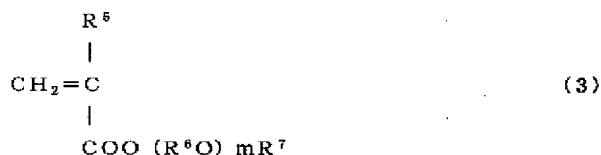


【0021】(但し、R⁴は水素またはメチル基を表し、Mは水素、一価金属、二価金属、アンモニウムまたは有機アミンを表す。)で示される単量体(B)を用いる前記<1>に記載の重合体の製造方法。

【0022】<4>下記の一般式(3)

【0023】

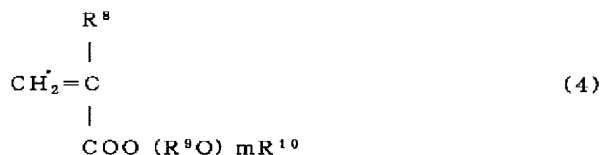
【化14】



【0024】(但し、式中 R^5 は水素又はメチル基を表す。 R^6O は炭素数2～18のオキシアルキレン基の1種または2種以上の混合物を表し、そのオキシアルキレン基の50モル%以上は炭素数3～18のオキシアルキレン基である。炭素数2～18のオキシアルキレン基が2種以上の場合はブロック状に付加していても、ランダム状に付加していても良い。 R^7 は水素原子または炭素数1～30のアルキル基、フェニル基、アルキルフェニル基、アルケニル基を表し、 n はオキシアルキレン基の平均付加モル数であり1～300の数を表す。)で示される不飽和ポリアルキレングリコールエステル系単量体(A-1)、下記的一般式(4)

【0025】

【化15】



【0026】(但し、式中 R^8 は水素又はメチル基を表し、 R^9O は炭素数2～18のオキシアルキレン基の1種または2種以上の混合物を表し、そのオキシアルキレン基の50モル%以上はオキシエチレン基であり、またオキシアルキレン基が2種以上の場合はブロック状に付加していても、ランダム状に付加していても良く、 R^{10} は水素原子または炭素数1～30のアルキル基、フェニル基、アルキルフェニル基、アルケニル基を表し、 m はオキシアルキレン基の平均付加モル数であり1～300の数を表す。)で示される不飽和ポリアルキレングリコールエステル単量体(A-2)、および下記的一般式(2)

【0027】

【化16】



【0028】(但し、 R^4 は水素またはメチル基を表し、 M は水素、一価金属、二価金属、アンモニウムまたは有機アミンを表す。)で示される不飽和モノカルボン酸系単量体(B)を含む単量体混合物を水系媒体中で重合するに際し、重合中の反応器内の水の濃度を50重量

%以下とすることを特徴とする重合体の製造方法。

【0029】<5>該重合は、連鎖移動剤を用い、重合触媒を反応器に滴下することにより行なわれる前記<1>～<4>のいずれか一つに記載の重合体の製造方法。

【0030】<6>前記<1>～<5>のいずれか一つに記載の重合体を含有するセメント添加剤。

【0031】

【発明の実施の形態】本発明の重合体の製造方法は、少なくとも不飽和ポリアルキレングリコール系単量体(I)と、不飽和カルボン酸系単量体(II)とを用いて重合するに際し、重合中の反応器内の水の濃度を50重量%以下とし、且つ、重合する単量体の少なくとも一部をあらかじめ反応器に初期仕込みし、重合開始以降に、残りの単量体を反応器に投入することを特徴とする。この方法に従えば、高い減水性能を維持し、且つ生産性を向上することができる。また、消泡性を有するポリアルキレングリコールモノエステル単量体を重合体に容易に導入することができ、消泡剤を別添加することなく、効果的にセメント組成物の空気連行性を低下させ、貯蔵安定性に優れたセメント添加剤を提供することができる。

【0032】不飽和ポリアルキレングリコール系単量体(I)としては、一般式(1)で示される(アルコキシ)ポリアルキレングリコールモノエステル系単量体(A)、或いは、メタリルアルコールや、アリルアルコール、3-メチル-3-ブテン-1-オール、3-メチル-3-ブテン-2-オール等の不飽和アルコールに炭素数2～18のようなアルキレンオキシドを1～300モル付加させたもの、前記不飽和アルコールにアルキレンオキシドを付加させたものの末端の水酸基部分をアルコキシル基に変化させたものを例示できる。

【0033】上記一般式(1)で示される単量体(A)としては、メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、1-ブタノール、2-ブタノール、1-ペンタノール、2-ペンタノール、3-ペンタノール、1-ヘキサノール、2-ヘキサノール、3-ヘキサノール、3,3-ジメチル-1-ブタノール、2,3-ジメチル-1-ブタノール、2,2-ジメチル-1-ブタノール、オクタノール、2-エチル-1-ヘキサノール、ノニルアルコール、ラウリルアルコール、セチルアルコール、ステアリルアルコール等の炭素原子数1～30の脂肪族アルコール類；シクロプロパノール、シクロブタノール、シクロペンタノール、シクロヘキサノール等の炭素原子数3～30の脂環族アルコール類；フェノール、フェニルメタノール(ベンジルアルコール)、メチルフェノール(クレゾール)、p-エチルフェノール、ジメチルフェノール(キシレノール)、p-tert-ブチルフェノール、ノニルフェノール、ドデシルフェノール、フェニルフェノール、ナフトール等のベンゼン環を有するアルコール類；アリルアルコー

[illegible]

ート、ペントキシポリエチレングリコールモノ（メタ）
アクリレート、ペントキシポリプロピレングリコールモ
ノ（メタ）アクリレート、ペントキシポリエチレングリ
コールプロピレングリコールモノ（メタ）アクリレー
ト、ペントキシポリエチレングリコール（ポリ）プロピ
レングリコールモノ（メタ）アクリレート、ペントキシ
ポリプロピレングリコール（ポリ）エチレングリコール
モノ（メタ）アクリレート、ペントキシ（ポリ）エチレ
ングリコールポリプロピレングリコールモノ（メタ）ア
クリレート、ペントキシポリエチレングリコールブチレ
ングリコールモノ（メタ）アクリレート、ペントキシポリ
エチレングリコール（ポリ）ブチレングリコールモノ
（メタ）アクリレート、ペントキシポリエチレングリコ
ールプロピレングリコールブチレングリコールモノ（メ
タ）アクリレート、ペントキシポリエチレングリコール
（ポリ）プロピレングリコールブチレングリコールモノ
（メタ）アクリレート、ペントキシポリエチレングリコ
ールプロピレングリコール（ポリ）ブチレングリコール
モノ（メタ）アクリレート、ペントキシポリエチレング
リコール（ポリ）プロピレングリコール（ポリ）ブチレ
ングリコールモノ（メタ）アクリレート、ペントキシポリ
ブチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、ペント
キシポリブチレングリコール（ポリ）エチレングリコ
ールモノ（メタ）アクリレート、ペントキシ（ポリ）エ
チレングリコールポリブチレングリコールモノ（メタ）
アクリレート、ペントキシ（ポリ）プロピレングリコ
ール（ポリ）ブチレングリコールモノ（メタ）アクリレー
ト、ペントキシ（ポリ）プロピレングリコール（ポリ）
ブチレングリコール（ポリ）エチレングリコールモノ
（メタ）アクリレート、ペントキシ（ポリ）エチレング
リコール（ポリ）プロピレングリコール（ポリ）ブチレ
ングリコールモノ（メタ）アクリレート、ペントキシ
（ポリ）プロピレングリコール（ポリ）エチレングリコ
ール（ポリ）ブチレングリコールモノ（メタ）アクリレ
ート、デカノキシポリエチレングリコールプロピレング
リコールモノ（メタ）アクリレート、デカノキシポリエ
チレングリコール（ポリ）プロピレングリコールモノ
（メタ）アクリレート、デカノキシポリエチレングリコ
ールモノブチレングリコール（メタ）アクリレート、デ
カノキシポリエチレングリコール（ポリ）ブチレングリ
コールモノ（メタ）アクリレート、デカノキシポリエチ
レングリコールプロピレングリコールブチレングリコ
ールモノ（メタ）アクリレート、デカノキシポリエチレ
ングリコール（ポリ）プロピレングリコールブチレング
リコールモノ（メタ）アクリレート、デカノキシポリエ
チレングリコールプロピレングリコール（ポリ）ブチレ
ングリコールモノ（メタ）アクリレート、デカノキシポリ
エチレングリコール（ポリ）プロピレングリコール（ポリ）
ブチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、ド
デカノキシポリエチレングリコールプロピレングリコ

ルモノ（メタ）アクリレート、ドデカノキシポリエチレングリコール（ポリ）プロピレングリコールモノ（メタ）アクリレート、ドデカノキシポリエチレングリコール（ポリ）ブチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、ドデカノキシポリエチレングリコール（ポリ）ブチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、ドデカノキシポリエチレングリコール（ポリ）ブチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、ヘキサデカノキシポリエチレングリコール（ポリ）プロピレングリコールモノ（メタ）アクリレート、ヘキサデカノキシポリエチレングリコール（ポリ）ブチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、ヘキサデカノキシポリエチレングリコール（ポリ）ブチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、ヘキサデカノキシポリエチレングリコール（ポリ）ブチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、オクタデカノキシポリエチレングリコール（ポリ）プロピレングリコールモノ（メタ）アクリレート、オクタデカノキシポリエチレングリコール（ポリ）ブチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、オクタデカノキシポリエチレングリコール（ポリ）ブチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、フェノキシポリエチレングリコール（ポリ）プロピレングリコールモノ（メタ）アクリレート、フェノキシポリエチレングリコール（ポリ）ブチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、

[illegible]

(メタ)アクリレート、ナフトキシポリエチレングリコールプロピレングリコール(ポリ)ブチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ナフトキシポリエチレングリコール(ポリ)プロピレングリコール(ポリ)ブチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、(メタ)アリルオキシポリエチレングリコールプロピレングリコールモノ(メタ)アクリレート、(メタ)アリルオキシポリエチレングリコール(ポリ)プロピレングリコールモノ(メタ)アクリレート、(メタ)アリルオキシポリエチレングリコールブチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、(メタ)アリルオキシポリエチレングリコール(ポリ)ブチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、(メタ)アリルオキシポリエチレングリコール(ポリ)プロピレングリコールブチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、(メタ)アリルオキシポリエチレングリコール(ポリ)ブチレングリコールモノ(メタ)アクリレートなどを挙げることができ、これらのうち、1種または2種以上を用いることができる。

【0034】単量体(I)は0.01~97重量%の範囲で用いることができ、優れた流動性を得るには50~95重量%の範囲が好ましく、さらに好ましくは60~92重量%の範囲が好ましく、さらに好ましくは70~90重量%の範囲である。また、単量体(I)が0.01重量%未満および97重量%を越える場合、十分な流動性を得ることはできない。

【0035】単量体(A)におけるアルコキシポリアルキレングリコールの末端のアルキル基は炭素数1~30の範囲のアルキル基を用いることができる。優れた分散性を発現させるためには炭素数1~20の範囲のアルキル基が好ましく、さらに炭素数1~10の範囲のアルキル基が好ましく、さらに炭素数1~3の範囲のアルキル基が好ましく、さらに1~2の範囲のアルキル基が好ましい。また、優れた材料分離防止性能の発現のためには炭素数4~20の範囲のアルキル基が好ましく、さらに好ましくは炭素数4~5の範囲のアルキル基が好ましい。また、炭素数が30以上のアルキル基では疎水性が強すぎるために良好な分散性を得ることができない。

【0036】単量体(A)における炭素数2~18のアルキレンオキシドの平均付加モル数は1~300モルであり、優れた流動性のためには、オキシエチレン基が50モル%以上であることが好ましく、さらに好ましくは60~100モル%の範囲であり、さらに好ましくは70~100モル%の範囲であり、さらに好ましくは80~100モル%の範囲であり、さらに好ましくは90~100モル%の範囲である。また、炭素数2~18のア

ルキレンオキシドの平均付加モル数に対して、オキシエチレン基が50モル%未満の場合、親水性が乏しくなり優れた流動性を得ることができない。また、優れた流動性の発現のためには、オキシエチレン基の平均付加モル数は1~300モルの範囲であり、好ましくは10~250モルの範囲であり、さらに好ましくは15~150モルの範囲であり、さらに好ましくは20~100モルの範囲である。オキシエチレン基の平均付加モル数が1モル未満では、セメント粒子を分散させるに十分な親水性、立体障害が得られないので優れた流動性を得ることができない。オキシエチレン基の平均付加モル数が300モルを越える場合、単量体の重合性が低下して好ましくない。

【0037】不飽和カルボン酸系単量体(II)としては、一般式(2)で示されるアクリル酸、メタクリル酸、並びにこれらの一価金属塩、二価金属塩、アンモニウム塩または有機アミン塩などの不飽和モノカルボン酸系単量体(B)、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、シトラコン酸、並びにそれらの一価金属塩、二価金属塩、アンモニウム塩及び有機アミン塩などの不飽和ジカルボン酸系単量体があり、これらの1種または2種以上を用いることができる。

【0038】単量体(II)は3~95重量%の範囲で用いることができ、優れた流動性を得るには5~50重量%の範囲が好ましく、さらに好ましくは8~40重量%の範囲が好ましく、さらに好ましくは10~30重量%の範囲である。また、単量体(II)が3重量%未満および95重量%を越える場合、十分な流動性を得ることはできない。

【0039】単量体(A-1)は0.01~20重量%の範囲で用いることができ、充分な空気連行性と優れた流動性を得るには0.1~15重量%の範囲が好ましく、さらに好ましくは0.5~10重量%の範囲が好ましく、さらに好ましくは0.5~5重量%の範囲である。また、単量体(I)が0.01重量%未満では充分な空気連行性の低減はできない。単量体(A-1)が20重量%を越える場合、重合体の水溶性が低下し、流動性が低下する。

【0040】単量体(A-1)におけるアルコキシポリアルキレングリコールの末端のアルキル基は炭素数1~30のアルキル基を用いることができる。空気連行性の低減と優れた分散性を発現させるためには好ましくは炭素数1~25のアルキル基、さらに好ましくは炭素数1~20のアルキル基、さらに好ましくは炭素数1~10のアルキル基、さらに好ましくは1~5のアルキル基である。炭素数が30以上のアルキル基では疎水性が強すぎるために良好な分散性を得ることができない。

【0041】単量体(A-1)における炭素数2~18のアルキレンオキシドの平均付加モル数は1~300モルであり、そのオキシアルキレン基の50モル%以上は

炭素数3～18のオキシアルキレン基である。炭素数3～18のオキシアルキレン基は炭素数2～18のアルキレンオキシドの平均付加モル数に対して、50～100モル%の範囲である。十分な空気連行性の低減のためには、好ましくは炭素数3～18のオキシアルキレン基は60～100モル%の範囲であり、さらに好ましくは70～100モル%の範囲であり、さらに好ましくは80～100モル%の範囲であり、さらに好ましくは80～90モル%の範囲である。また、炭素数2～18のアルキレンオキシドの平均付加モル数に対して、炭素数3～18のオキシアルキレン基が50モル%未満の場合、親水性が強く十分に空気連行性を低減することができない。また、十分な空気連行性の低減のためには、炭素数3～18のオキシアルキレン基の平均付加モル数は1～300モルの範囲であり、好ましくは2～200モルの範囲であり、さらに好ましくは2～100モルの範囲であり、さらに好ましくは2～50の範囲であり、さらに好ましくは5～50の範囲であり、さらに好ましくは10～30の範囲である。炭素数3～18のオキシアルキレン基の平均付加モル数が300を超える場合、十分な分散性を得ることができない。

【0042】単量体(A-1)の炭素数3～18のアルキレンオキシド付加部分としてはプロピレンオキシド、ブチレンオキシド、イソブチレンオキシド、1-ブテンオキシド、2-ブテンオキシドのようなアルキレンオキシドを用いることができる。好ましくは炭素数3～6のアルキレンオキシド付加物を用いるのが好ましい。さらに好ましくは、炭素数3～4のプロピレンオキシド、ブチレンオキシド付加物を用いるのがより好ましい。また、炭素数3～18のアルキレンオキシド付加部分としては炭素数3～18のアルキレンオキシドの1種または2種以上用いることができる。2種以上用いる場合、ランダム付加、ブロック付加、交互付加のいずれの形態でも用いることができる。また、アルキレンオキシドが炭素数3～18のアルキレンオキシドの1種または、2種以上とエチレンオキシドを用いる場合、その付加形態はランダム付加、ブロック付加、交互付加のいずれの形態でも用いることができる。また、オキシアルキレン基中にエチレンオキシドを含有する場合、(メタ)アクリル酸とのエステル結合部分にブロック上に付加していることが空気連行性の低減、(メタ)アクリル酸とのエステル化の生産性の向上の点から好ましい。なお、ポリアルキレングリコールエステル系単量体(A-1)は1種または2種以上用いることができる。

【0043】単量体(A-2)は0.01～96.99重量%の範囲で用いることができ、優れた流動性を得るには50～95重量%の範囲が好ましく、さらに好ましくは60～92重量%の範囲が好ましく、さらに好ましくは70～90重量%の範囲である。また、単量体(I)が0.01重量%未満および96.99重量%を

越える場合、十分な流動性を得ることはできない。

【0044】単量体(A-2)におけるアルコキシポリアルキレングリコールの末端のアルキル基は炭素数1～30の範囲のアルキル基を用いることができる。優れた分散性を発現させるためには炭素数1～20の範囲のアルキル基が好ましく、さらに炭素数1～10の範囲のアルキル基が好ましく、さらに炭素数1～3の範囲のアルキル基が好ましく、さらに1～2の範囲のアルキル基が好ましい。また、優れた材料分離防止性能の発現のためには炭素数4～20の範囲のアルキル基が好ましく、さらに好ましくは炭素数4～5の範囲のアルキル基が好ましい。また、炭素数が30以上のアルキル基では疎水性が強すぎるために良好な分散性を得ることができない。

【0045】単量体(A-2)における炭素数2～18のアルキレンオキシドの平均付加モル数は1～300モルであり、そのオキシアルキレン基の50モル%以上はオキシエチレン基である。オキシエチレン基は炭素数2～18のアルキレンオキシドの平均付加モル数に対して、50～100モル%の範囲である。優れた流動性のためには、オキシエチレン基が50モル%以上であることが好ましく、さらに好ましくは60～100モル%の範囲であり、さらに好ましくは70～100モル%の範囲であり、さらに好ましくは80～100モル%の範囲であり、さらに好ましくは90～100モル%の範囲である。また、炭素数2～18のアルキレンオキシドの平均付加モル数に対して、オキシエチレン基が50モル%未満の場合、親水性が乏しくなり優れた流動性を得ることができない。また、優れた流動性の発現のためには、オキシエチレン基の平均付加モル数は1～300モルの範囲であり、好ましくは10～250モルの範囲であり、さらに好ましくは15～150モルの範囲であり、さらに好ましくは20～100モルの範囲である。オキシエチレン基の平均付加モル数が1未満では、セメント粒子を分散させるに十分な親水性、立体障害が得られないので優れた流動性を得ることができない。オキシエチレン基の平均付加モル数が300を越える場合、単量体の重合性が低下して好ましくない。

【0046】単量体(A-1)、(A-2)および(B)を含む単量体混合物は、(A-1)、(A-2)を与える(アルコキシ)ポリアルキレングリコールと単量体(B)とのエステル化により得ることができる。エステル化は脱水溶媒を用い、(A-1)、(A-2)を与える(アルコキシ)ポリアルキレングリコールと単量体(B)との反応により生成する水を、系外に溜去していくことで進行する。所定量の生成水が溜去された後、水を加えて単量体混合物水溶液を調整することが好ましい。単量体混合物水溶液中の水の濃度は50重量%以下とし、好ましくは1重量%～40重量%の範囲であり、さらに好ましくは5重量%～30重量%の範囲であり、さらに好ましくは5重量%～20重量%の範囲であるの

が好ましい。また、単量体混合物水溶液中の水の濃度が50重量%以下であれば、単量体(A-1)、(A-2)を別々に合成して混合してもよい。このような方法を用いることで、疎水性の高い単量体(A-1)が水中でも分離しない均一な単量体混合物を得ることができる。水の濃度が50重量%を超えると単量体(A-1)が水から分離してしまい均一な単量体混合物を得ることができない。

【0047】必要に応じて、単量体(I)、(II)以外の単量体(III)を導入することができる。単量体(III)としては、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、シトラコン酸、並びにそれらの一価金属塩、二価金属塩、アンモニウム塩及び有機アミン塩などの不飽和ジカルボン酸類と炭素数1~30のアルキルアルコールとのハーフエステル、ジエステル；前記不飽和ジカルボン酸類と炭素数1~30のアルキルアミンとのハーフアミド、ジアミド；これらのアルコールやアミンに炭素数2~4のオキシアルキレンを1~300モル付加させたアルキルポリアルキレングリコールと前記不飽和ジカルボン酸類とのハーフエステル、ジエステル；前記不飽和ジカルボン酸類と炭素数2~4のグリコールもしくはこれらのグリコールの付加モル数2~300のポリアルキレングリコールとのハーフエステル、ジエステル；マレアミン酸と炭素数2~4のグリコールもしくはこれらのグリコールの平均付加モル数1~300のポリアルキレングリコールとのハーフアミド；トリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、(ポリ)エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、(ポリ)エチレングリコール(ポリ)プロピレングリコールジ(メタ)アクリレートなどの(ポリ)アルキレングリコールジ(メタ)アクリレート類；ヘキサンジオールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパンジ(メタ)アクリレートなどの二官能(メタ)アクリレート類；トリエチレングリコールジマレート、ポリエチレングリコールジマレートなどの(ポリ)アルキレングリコールジマレート類；ビニルスルホネート、(メタ)アリルスルホネート、2-(メタ)アクリロキシエチルスルホネート、3-(メタ)アクリロキシプロピルスルホネート、3-(メタ)アクリロキシ-2-ヒドロキシプロピルスルホネート、3-(メタ)アクリロキシ-2-ヒドロキシプロピルスルホフェニルエーテル、3-(メタ)アクリロキシ-2-ヒドロキシプロピルオキシスルホベンゾエート、4-(メタ)アクリロキシブチルスルホネート、(メタ)アクリルアミドメチルスルホン酸、(メタ)アクリルアミドエチルスルホン酸、2-メチルプロパンスルホン酸(メタ)アクリルアミド、スチレンスルホン酸などの不飽和スルホン酸類、並びにそれらの一価金属塩、二価金属塩、アンモニウム塩及び有機アミン塩；(メタ)アクリル

酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸プロピル、(メタ)アクリル酸ブチル、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシエチル、(メタ)アクリル酸ヒドロキシプロピル、(メタ)アクリル酸ヒドロキシブチル、クロトン酸メチル、(メタ)アクリル酸グリシジルなどの(メタ)アクリル酸と炭素数1~22個のアルキルアルコールとのエステル；メチル(メタ)アクリルアミドのように不飽和モノカルボン酸類と炭素数1~22個のアミンとのアミド類；スチレン、 α -メチルスチレン、ビニルトルエン、p-メチルスチレンなどのビニル芳香族類；1,4-ブタンジオールモノ(メタ)アクリレート、1,5-ペンタンジオールモノ(メタ)アクリレート、1,6-ヘキサンジオールモノ(メタ)アクリレートなどのアルカンジオールモノ(メタ)アクリレート類；ブタジエン、イソブレン、2-メチル-1,3-ブタジエン、2-クロル-1,3-ブタジエンなどのジエン類；(メタ)アクリルアミド、(メタ)アクリルアルキルアミド、N-メチロール(メタ)アクリルアミド、N,N-ジメチル(メタ)アクリルアミドなどの不飽和アミド類；(メタ)アクリロニトリル、 α -クロロアクリロニトリルなどの不飽和シアン類；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニルなどの不飽和エステル類；(メタ)アクリル酸アミノエチル、(メタ)アクリル酸メチルアミノエチル、(メタ)アクリル酸ジメチルアミノエチル、(メタ)アクリル酸ジメチルアミノプロピル、(メタ)アクリル酸ジブチルアミノエチル、ビニルピリジンなどの不飽和アミン類；ジビニルベンゼンなどのジビニル芳香族類；トリアリルシアヌレートなどのシアヌレート類；(メタ)アリルアルコール、グリシジル(メタ)アリルエーテルなどのアリル類；ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート等の不飽和アミノ化合物類；メトキシポリエチレングリコールモノビニルエーテル、ポリエチレングリコールモノビニルエーテル、メトキシポリエチレングリコールモノ(メタ)アリルエーテル、ポリエチレングリコールモノ(メタ)アリルエーテル、などのビニルエーテル或いはアリルエーテル類；ポリジメチルシロキサンプロピルアミノマレインアミド酸、ポリジメチルシロキサンアミノプロピレンアミノマレインアミド酸、ポリジメチルシロキサン-ビス-(プロピルアミノマレインアミド酸)、ポリジメチルシロキサン-ビス-(ジプロピレンアミノマレインアミド酸)、ポリジメチルシロキサン-(1-プロピル-3-アクリレート)、ポリジメチルシロキサン-(1-プロピル-3-メタクリレート)、ポリジメチルシロキサン-ビス-(1-プロピル-3-アクリレート)、ポリジメチルシロキサン-ビス-(1-プロピル-3-メタクリレート)などのシロキサン誘導体；メトキシポリエチレングリコール、エトキシポリエチレングリコール、プロポキシポリエチレングリコール、メトキシポリエチレングリコールポリ

プロピレングリコール、エトキシポリエチレングリコールポリプロピレングリコール、プロポキシポリエチレングリコールポリプロピレングリコールなどのアルコキシポリアルキレングリコールとメタクリル酸とのエステル化物などを挙げることができ、これらの1種又は2種以上を用いることができる。

【0048】重合反応の概略は以下の通りである。まず、必要に応じて、単量体混合物(a)に連鎖移動剤を配合した単量体混合物(b)を調製する。次に、単量体混合物(a)或いは(b)の所定量と必要に応じて水を反応器に仕込み、窒素置換しながら所定の重合温度に内温を上げる。そして、単量体混合物(a)或いは(b)の残量と重合触媒を反応器に滴下する。反応器に滴下するこれらの単量体混合物(a)或いは(b)と重合触媒は、必要に応じて水で希釈して用いても良い。更に、滴下終了後もそのまま所定温度に内温を維持して熟成し、重合反応を完結させる。

【0049】単量体混合物(a)或いは(b)の全量の内、あらかじめ反応器に仕込む量(イ)と反応器に滴下する量(ロ)には、 $0 < (\text{ロ}) / (\text{イ})$ 、好ましくは $0.1 < (\text{ロ}) / (\text{イ}) < 2.0$ 、より好ましくは $0.25 < (\text{ロ}) / (\text{イ}) < 1.0$ 、さらに好ましくは $0.25 < (\text{ロ}) / (\text{イ}) < 0.5$ 、さらに好ましくは $0.5 < (\text{ロ}) / (\text{イ}) < 0.5$ 、さらに好ましくは $0.75 < (\text{ロ}) / (\text{イ}) < 0.5$ 、さらに好ましくは $1 < (\text{ロ}) / (\text{イ}) < 0.5$ である。 $(\text{ロ}) / (\text{イ}) = 0$ の場合、すなわち単量体混合物(a)或いは(b)の全量をあらかじめ反応器に仕込んで重合する場合は、分子量分布がブロードとなり、分散度(M_w / M_n)が大きくなって減水性能が低下するので好ましくない。高い減水性能を発現するためには、分散度が2以下のものが好ましく、さらに好ましくは1.90以下のものが好ましく、さらに好ましくは1.80以下のものが好ましい。分散度が2を超えると減水性能が低下するので好ましくない。

【0050】重合方法は、回分式でも連続式でも行なうことができ特に限定されない。

【0051】本発明において、重合反応は水系媒体中で行うことが必須であるが、その際必要に応じて他の溶剤を併用してもよい。しかし、生産性を考慮すると、使用する全溶剤中の水の割合は50重量%以上が好ましく、80重量%以上がより好ましく、90重量%以上がさらに好ましく、95重量%以上が特に好ましく、水のみを使用するのが最も好ましい。

【0052】また、水以外の溶媒を併用する場合には、例えばメチルアルコール、エチルアルコール、イソプロピルアルコールなどのアルコール類；ベンゼン、トルエン、キシレン、シクロヘキサン、n-ヘプタンなどの芳香族あるいは脂肪族炭化水素類；酢酸エチルなどのエステル類；アセトン、メチルエチルケトンなどのケトン類；などを1種又は2種以上を使用することができ、

特に限定されないが、生産性を考慮すると、炭素数1〜4の低級アルコールよりなる群から選ばれる1種又は2種以上を用いることが好ましい。

【0053】重合開始剤としては、公知のものを使用でき特に限定されない。このような重合開始剤としては、例えば過硫酸アンモニウム、過硫酸ナトリウム、過硫酸カリウムなどの過硫酸塩；過酸化水素；アゾビス-2-メチルプロピオンアミジン塩酸塩、アゾイソブチロニトリルなどのアゾ化合物；ベンゾイルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド、クメンハイドロパーオキシドなどのパーオキシド；などを挙げることができ、これらの1種又は2種以上を用いることができる。この際、促進剤として亜硫酸水素ナトリウム、亜硫酸ナトリウム、モール塩、ピロ重亜硫酸ナトリウム、ホルムアルデヒドナトリウムスルホキシレート、アスコルビン酸などの還元剤；エチレンジアミン、エチレンジアミン四酢酸ナトリウム、グリシンなどのアミン化合物；などの1種または2種以上を併用することもできる。

【0054】連鎖移動剤も必要に応じて使用できる。連鎖移動剤としては、公知のものを使用でき特に限定されないが、例えばメルカプトプロピオン酸、メルカプトプロピオン酸2-エチルヘキシルエステル、オクタン酸2-メルカプトエチルエステル、1, 8-ジメルカプト-3, 6-ジオキサオクタン、デカントリチオール、ドデシルメルカプタン、ヘキサデカンチオール、デカンチオール、四塩化炭素、四臭化炭素、 α -メチルスチレンジイマー、ターピノレン、 α -テルピネン、 γ -テルピネン、ジペンテン、2-アミノプロパン-1-オールなどを挙げることができ、これらの1種または2種以上を用いることができる。

【0055】重合反応は、通常20℃〜100℃、好ましくは40℃〜100℃、更に好ましくは60〜95℃で行なわれる。

【0056】重合中の反応器内の水の濃度は50重量%以下、好ましくは55〜99重量%の範囲が好ましく、さらに好ましくは60〜95重量%の範囲が好ましく、さらに好ましくは65〜90重量%の範囲が好ましい。重合中の反応器の水の濃度は50重量%を超えると、生産性が低下し、また、疎水性の高い単量体(A-1)を重合体に導入するのが困難となる。

【0057】本発明で得られた重合体の重量平均分子量は5,000〜200,000、好ましくは10,000〜150,000、さらに好ましくは15,000〜100,000、さらに好ましくは20,000〜80,000である。これらの重量平均分子量の範囲を外れるとセメントと添加剤として使用する際、高い減水性能、スランプロス防止能、低い空気連行性を有するセメント添加剤が得られない。

【0058】このようにして得られた本発明の重合体は、そのままでセメント混和剤の主成分として用いら

れるが、必要に応じて、更にアルカリ性物質で中和して用いても良い。このようなアルカリ性物質としては、一価金属及び二価金属の水酸化物、塩化物及び炭酸塩等の無機塩；アンモニア；有機アミンなどが好ましいものとして挙げられる。

【0059】本発明の重合体をセメント添加剤として使用する際、固形分換算でセメント重量の0.01～10重量%、好ましくは0.05～5重量%となる比率の量を添加すれば良い。添加量が0.01重量%未満では性能的に不十分であり、逆に10重量%を超える量を使用しても経済性の面から不利となる。

【0060】本発明の重合体を添加する対象となるセメントペースト、モルタル、コンクリートは、一般に、セメント、水、細骨材、粗骨材から適宜選んで構成されるが、フライアッシュ、高炉スラグ、シリカヒューム、石灰石などの微粉体を添加しても良い。使用するセメントとしては、普通ポルトランドセメントが一般的であるが、その他にも、例えば早強、超早強、中庸熟、白色などのポルトランドセメントや、アルミナセメント、フライアッシュセメント、高炉セメント、シリカセメントなどの混合ポルトランドセメントなども使用できる。コンクリート1m³あたりのセメント使用量、単位水量にはとりたてて制限はないが、高耐久性、高強度のコンクリートを製造する意味合いからは、単位水量100～185kg/m³、水/セメント比=10～70、好ましくは単位水量120～175kg/m³、水/セメント比=20～65%が推奨される。

【0061】また、本発明のセメント添加剤は、公知のセメント分散剤と併用することが可能である。併用する公知のセメント分散剤としては、例えばリグニンスルホン酸塩；ポリオール誘導体；ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物；メラミンスルホン酸ホルマリン縮合物；ポリスチレンスルホン酸塩；特開平1-113419の如くアミノアリールスルホン酸-フェノール-ホルムアルデヒド縮合物、などのアミノスルホン酸系；特開平7-267705の如く(a)成分としてポリアルキレングリコールモノ(メタ)アクリル酸エステル系化合物と(メタ)アクリル酸系化合物との共重合体および/またはその塩、(b)成分としてポリアルキレングリコールモノ(メタ)アリルエーテル系化合物と無水マレイン酸との共重合体および/またはその加水分解物および/またはその塩、(c)成分としてポリアルキレングリコールモノ(メタ)アリルエーテル系化合物とポリアルキレングリコール系化合物のマレイン酸エステルとの共重合体および/またはその塩からなるセメント用分散剤、特許公報第2508113号の如くA成分として(メタ)アクリル酸のポリアルキレングリコールエステルと(メタ)アクリル酸(塩)との共重合体、B成分として特定のポリエチレングリコールポリプロピレングリコール系化合物、C成分として特定の界面活性剤からなるコンク

リート混和剤、特開昭62-216950の如く(メタ)アクリル酸のポリエチレン(プロピレン)グリコールエステル或いはポリエチレン(プロピレン)グリコールモノ(メタ)アリルエーテル、(メタ)アリルスルホン酸(塩)、(メタ)アクリル酸(塩)からなる共重合体、特開平1-226757の如く(メタ)アクリル酸のポリエチレン(プロピレン)グリコールエステル、(メタ)アリルスルホン酸(塩)、(メタ)アクリル酸(塩)からなる共重合体、特公平5-36377の如く(メタ)アクリル酸のポリエチレン(プロピレン)グリコールエステル、(メタ)アリルスルホン酸(塩)或いはp-(メタ)アリルオキシベンゼンスルホン酸(塩)、(メタ)アクリル酸(塩)からなる共重合体、特開平4-149056の如くポリエチレングリコールモノ(メタ)アリルエーテルとマレイン酸(塩)との共重合体、特開平5-170501の如く(メタ)アクリル酸のポリエチレングリコールエステル、(メタ)アリルスルホン酸(塩)、(メタ)アクリル酸(塩)、アルカンジオールモノ(メタ)アクリレート、ポリアルキレングリコールモノ(メタ)アクリレート、分子中にアミド基を有する α 、 β -不飽和単量体からなる共重合体、特開平6-191918の如くポリエチレングリコールモノ(メタ)アリルエーテル、ポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、(メタ)アクリル酸アルキルエステル、(メタ)アクリル酸(塩)、(メタ)アリルスルホン酸(塩)或いはp-(メタ)アリルオキシベンゼンスルホン酸(塩)からなる共重合体、特開平5-43288の如くアルコキシポリアルキレングリコールモノアリルエーテルと無水マレイン酸との共重合体、或いはその加水分解物またはその塩、特公昭58-38380の如くポリエチレングリコールモノアリルエーテル、マレイン酸、およびこれらの単量体と共重合可能な単量体からなる共重合体、或いはその塩またはそのエステル、特公昭59-18338の如くポリアルキレングリコールモノ(メタ)アクリル酸エステル系単量体、(メタ)アクリル酸エステル系単量体、およびこれらの単量体と共重合可能な単量体からなる共重合体、特開昭62-119147の如くスルホン酸基を有する(メタ)アクリル酸エステル及び必要によりこれと共重合可能な単量体からなる共重合体、或いはその塩、特開平6-271347の如くアルコキシポリアルキレングリコールモノアリルエーテルと無水マレイン酸との共重合体と末端にアルケニル基を有するポリオキシアルキレン誘導体とのエステル化反応物、特開平6-298555の如くアルコキシポリアルキレングリコールモノアリルエーテルと無水マレイン酸との共重合体と末端に水酸基を有するポリオキシアルキレン誘導体とのエステル化反応物、などのポリカルボン酸(塩)；などを挙げることができ、これら公知のセメント分散剤の複数の併用も可能である。

【0062】尚、これら公知のセメント分散剤を併用する場合には、使用するセメント分散剤の種類、配合及び試験条件等の違いにより一義的に決められないが、本発明のセメント添加剤と公知のセメント分散剤との配合重量比は5～95：95～5、好ましくは10～90：90～10の範囲内である。

【0063】本発明のこのようなセメント添加剤は、以下に例示する様な、他の公知のセメント添加剤（材）と組み合わせて使用することができる。

【0064】（1）水溶性高分子物質：ポリアクリル酸（ナトリウム）、ポリメタクリル酸（ナトリウム）、ポリマレイン酸（ナトリウム）、アクリル酸やマレイン酸共重合物のナトリウム塩等の不飽和カルボン酸重合物；ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール等のポリオキシエチレンあるいはポリオキシプロピレンのポリマー又はそれらのコポリマー；メチルセルローズ、エチルセルローズ、ヒドロキシメチルセルローズ、ヒドロキシエチルセルローズ、カルボキシメチルセルローズ、カルボキシエチルセルローズ、ヒドロキシプロピルセルローズ等の非イオン性セルローズエーテル類；酵母グルカンやキサンタンガム、 β -1,3グルカン類（直鎖状、分岐鎖状の何れでも良く、一例を挙げれば、カードラン、バラミロン、バキマン、スクレログルカン、ラミナラン等）等の微生物醗酵によって製造される多糖類；ポリアクリルアミド；ポリビニルアルコール；デンプン；デンプンリン酸エステル；アルギン酸ナトリウム；ゼラチン；分子内にアミノ基を有するアクリル酸のコポリマー及びその四級化合物等。

【0065】（2）高分子エマルジョン：（メタ）アクリル酸アルキル等の各種ビニル単量体の共重合物等。

【0066】（3）遅延剤：グルコン酸、グルコヘプトン酸、アラボン酸、リンゴ酸又はクエン酸、及び、これらの、ナトリウム、カリウム、カルシウム、マグネシウム、アンモニウム、トリエタノールアミン等の無機塩又は有機塩等のオキシカルボン酸；グルコース、フラクトース、ガラクトース、サッカロース、キシロース、アビトース、リボース、異性化糖などの単糖類や、二糖、三糖などのオリゴ糖、又はデキストリンなどのオリゴ糖、又はデキストランなどの多糖類、これらを含む糖蜜類等の糖類；ソルビトール等の糖アルコール；珪弗化マグネシウム；リン酸並びにその塩又はホウ酸エステル類；アミノカルボン酸とその塩；アルカリ可溶タンパク質；フミン酸；タンニン酸；フェノール；グリセリン等の多価アルコール；アミノトリ（メチレンホスホン酸）、1-ヒドロキシエチリデン-1,1-ジホスホン酸、エチレンジアミンテトラ（メチレンホスホン酸）、ジエチレントリアミンペンタ（メチレンホスホン酸）及びこれらのアルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩等のホスホン酸及びその誘導体等。

【0067】（4）早強剤・促進剤：塩化カルシウム、

亜硝酸カルシウム、硝酸カルシウム、臭化カルシウム、ヨウ化カルシウム等の可溶性カルシウム塩；塩化鉄、塩化マグネシウム等の塩化物；硫酸塩；水酸化カリウム；水酸化ナトリウム；炭酸塩；チオ硫酸塩；ギ酸及びギ酸カルシウム等のギ酸塩；アルカノールアミン；アルミナセメント；カルシウムアルミネートシリケート等。

【0068】（5）AE剤：樹脂石鹼、飽和あるいは不飽和脂肪酸、ヒドロキシステアリン酸ナトリウム、ラウリルサルフェート、ABS（アルキルベンゼンスルホン酸）、LAS（直鎖アルキルベンゼンスルホン酸）、アルカンスルホネート、ポリオキシエチレンアルキル（フェニル）エーテル、ポリオキシエチレンアルキル（フェニル）エーテル硫酸エステル又はその塩；ポリオキシエチレンアルキル（フェニル）エーテルリン酸エステル又はその塩；蛋白質材料；アルケニルスルホコハク酸； α -オレフィンスルホネート等。

【0069】（5）鉱油系消泡剤：燈油、流動パラフィン等。

【0070】（6）油脂系消泡剤：動植物油、ごま油、ひまし油、およびこれらのアルキレンオキシド付加物等。

【0071】（7）脂肪酸系消泡剤：オレイン酸、ステアリン酸、およびこれらのアルキレンオキシド付加物等。

【0072】（8）脂肪酸エステル系消泡剤：グリセリンモノリノレート、アルケニルコハク酸誘導体、ソルビトールモノラウレート、ソルビトールトリオレエート、天然ワックス等。

【0073】（9）オキシアルキレン系消泡剤：（ポリ）オキシエチレン（ポリ）オキシプロピレン付加物等のポリオキシアルキレン類；ジエチレングリコールヘパチルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル、ポリオキシプロピレンブチルエーテル、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレン2-エチルヘキシルエーテル、炭素数12～14の高級アルコールへのオキシエチレンオキシプロピレン付加物等の（ポリ）オキシアルキルエーテル類；ポリオキシプロピレンフェニルエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル等の（ポリ）オキシアルキレン（アルキル）アリールエーテル類；2,4,7,9-テトラメチル-5-デシン-4,7-ジオール、2,5-ジメチル-3-ヘキシ-2,5-ジオール、3-メチル-1-ブチン-3-オール等のアセチレンアルコールにアルキレンオキシドを付加重合させたアセチレンエーテル類；ジエチレングリコールオレイン酸エステル、ジエチレングリコールラウリル酸エステル、エチレングリコールジステアリン酸エステル等の（ポリ）オキシアルキレン脂肪酸エステル類；ポリオキシエチレンソルビタンモノラウリン酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタントリオレイン酸エステル等の（ポリ）オキシアルキレンソルビタン脂肪酸エ

ステル類；ポリオキシプロピレンメチルエーテル硫酸ナトリウム、ポリオキシエチレンドデシルフェノールエーテル硫酸ナトリウム等の（ポリ）オキシアルキレンアルキル（アリアル）エーテル硫酸エステル塩類；（ポリ）オキシエチレンステアリルリン酸エステル等の（ポリ）オキシアルキレンアルキルリン酸エステル類；ポリオキシエチレンラウリルアミン等の（ポリ）オキシアルキレンアルキルアミン類；ポリオキシアルキレンアミド等。

【0074】（10）アルコール系消泡剤：オクチルアルコール、ヘキサデシルアルコール、アセチレンアルコール、グリコール類等。

【0075】（11）アミド系消泡剤：アクリレートポリアミン等。

【0076】（12）リン酸エステル系消泡剤：リン酸トリブチル、ナトリウムオクチルホスフェート等。

【0077】（13）金属石鹸系消泡剤：アルミニウムステアレート、カルシウムオレエート等。

【0078】（14）シリコーン系消泡剤：ジメチルシリコーン油、シリコーンペースト、シリコーンエマルジョン、有機変性ポリシロキサン（ジメチルポリシロキサン等のポリオルガノシロキサン）、フルオロシリコーン油等。

【0079】（16）その他界面活性剤：オクタデシルアルコールやステアリルアルコール等の分子内に6～30個の炭素原子を有する脂肪族1価アルコール；アビエチルアルコール等の分子内に6～30個の炭素原子を有する脂環式1価アルコール；ドデシルメルカプタン等の分子内に6～30個の炭素原子を有する1価メルカプタン；ノニルフェノール等の分子内に6～30個の炭素原子を有するアルキルフェノール、ドデシルアミン等の分子内に6～30個の炭素原子を有するアミン；ラウリン酸やステアリン酸等の分子内に6～30個の炭素原子を有するカルボン酸に、エチレンオキシド、プロピレンオキシド等のアルキレンオキシドを10モル以上付加させたポリアルキレンオキシド誘導体類；アルキル基又はアルコキシ基を置換基として有しても良い、スルホン基を有する2個のフェニル基がエーテル結合した、アルキルジフェニルエーテルスルホン酸塩類；各種アニオン性界面活性剤；アルキルアミンアセテート、アルキルトリメチルアンモニウムクロライド等の各種カチオン性界面活性剤；各種ノニオン性界面活性剤；各種両性界面活性剤等。

【0080】（17）防水剤：脂肪酸（塩）、脂肪酸エステル、油脂、シリコン、パラフィン、アスファルト、ワックス等。

【0081】（18）防錆剤：亜硝酸塩、リン酸塩、酸化亜鉛等。

【0082】（19）ひび割れ低減剤：ポリオキシアルキルエーテル類；2-メチル-2、4-ペンタンジオール等のアルカンジオール類等。

【0083】（20）膨張材；エトリンガイト系、石炭系等。

【0084】その他の公知のセメント添加剤（材）としては、セメント湿潤剤、増粘剤、分離低減剤、凝集剤、乾燥収縮低減剤、強度増進剤、セルフレベリング剤、防錆剤、着色剤、防カビ剤、高炉スラグ、フライアッシュ、シンダーアッシュ、クリンカーアッシュ、ハスクアッシュ、シリカヒューム、シリカ粉末、石膏等を挙げることができ、これら公知のセメント添加剤（材）の複数の併用も可能である。

【0085】

【実施例】以下実施例を挙げ、本発明をさらに具体的に説明する。なお、例中に特に断りのない限り％は重量％を表すものとする。

【0086】重量平均分子量の測定は以下の条件で行った。

【0087】測定機種 Waters製 Milleniumシステム

検出器 Waters製 410RI検出器

使用カラム TOSOH製 TSK-GEL G4000SWXL、TSK-GEL

G3000SWXL、TSK-GEL G2000SWXLの順に、直列に接続し使用

使用溶離液 アセトニトリル 1765g
水 3235g

酢酸ナトリウム三水和物 34g

酢酸でpH6.0に調整

流速 1.0ml/min

測定温度 25℃

標準試料 ポリエチレングリコール

分子量 272, 500, 219, 300, 85, 000, 46, 000, 24, 000, 12, 600, 7, 100, 4, 250, 1, 470を使用

実施例1

温度計、攪拌機、滴下ロート、窒素導入管および還流冷却器を備えたガラス製反応器に、メトキシポリエチレングリコールメタクリレート（エチレンオキシドの平均付加モル数25個）58.38gとメタクリル酸11.62g、メルカプトプロピオン酸0.64g、水17.50gを仕込み、攪拌下に反応容器内を窒素置換して窒素雰囲気下で80℃まで加熱した。内温が80℃で安定したところで、メトキシポリエチレングリコールメタクリレート（エチレンオキシドの平均付加モル数25個）116.76gとメタクリル酸23.24g、メルカプトプロピオン酸1.29g、水35.00gを混合したモノマー溶液176.29gを4時間、並びに過硫酸アンモニウム2.42gを溶かした水溶液35.57gを5時間で反応器に滴下した。その後、1時間引き続いて80℃に温度を維持し、重合反応を完結させた。その後、水酸化ナトリウムで中和し、重量平均分子量2

1,000、 $M_w/M_n=1.79$ の本発明の水溶性重合体(1)を得た。

【0088】実施例2

温度計、攪拌機、滴下ロート、窒素導入管および還流冷却器を備えたガラス製反応器に、メトキシポリエチレングリコールメタクリレート(エチレンオキシドの平均付加モル数25個)262.21gとブトキシポリプロピレングリコールメタクリレート(プロピレンオキシドの平均付加モル数20個)10.22gとメタクリル酸54.24g、メルカプトプロピオン酸3.15g、水81.67gを仕込み、攪拌下に反応容器内を窒素置換して窒素雰囲気下で80℃まで加熱した。内温が80℃で安定したところで、メトキシポリエチレングリコールメタクリレート(エチレンオキシドの平均付加モル数25個)524.43gとブトキシポリプロピレングリコールメタクリレート(プロピレンオキシドの平均付加モル数20個)20.43gとメタクリル酸108.47g、メルカプトプロピオン酸6.30g、水163.33gを混合したモノマー水溶液822.96gを4時間、並びに過硫酸アンモニウム11.27gを溶かした水溶液165.55gを5時間で反応器に滴下した。その後、1時間引き続いて80℃に温度を維持し、重合反応を完結させた。その後、水酸化ナトリウムで中和し、重量平均分子量21,900の本発明の水溶性重合体(2)を得た。

【0089】実施例3

温度計、攪拌機、滴下ロート、窒素導入管および還流冷却器を備えたガラス製反応器に、メトキシポリエチレングリコールメタクリレート(エチレンオキシドの平均付加モル数25個)393.32gとブトキシポリプロピレングリコールメタクリレート(プロピレンオキシドの平均付加モル数20個)15.32gとメタクリル酸81.34g、メルカプトプロピオン酸4.09g、水122.52gを仕込み、攪拌下に反応容器内を窒素置換して窒素雰囲気下で80℃まで加熱した。内温が80℃で安定したところで、過硫酸アンモニウム5.64gを溶かした水溶液83.41gを5時間で反応器に滴下した。その後、1時間引き続いて80℃に温度を維持し、重合反応を完結させた。その後、水酸化ナトリウムで中和し、重量平均分子量28,800の本発明の水溶性重合体(3)を得た。

【0090】比較例1

温度計、攪拌機、滴下ロート、窒素導入管および還流冷却器を備えたガラス製反応器に、メトキシポリエチレングリコールメタクリレート(エチレンオキシドの平均付加モル数25個)175.14gとメタクリル酸34.86g、メルカプトプロピオン酸1.93g、水52.50gを仕込み、攪拌下に反応容器内を窒素置

換して窒素雰囲気下で80℃まで加熱した。内温が80℃で安定したところで、過硫酸アンモニウム2.42gを溶かした水溶液35.57gを5時間で反応器に滴下した。その後、1時間引き続いて80℃に温度を維持し、重合反応を完結させた。その後、水酸化ナトリウムで中和し、重量平均分子量25,300、 $M_w/M_n=2.10$ の本発明の比較水溶性重合体(1)を得た。

【0091】比較例2

温度計、攪拌機、滴下ロート、窒素導入管および還流冷却器を備えたガラス製反応器に、水100.02gを仕込み、攪拌下に反応容器内を窒素置換して窒素雰囲気下で80℃まで加熱した。内温が80℃で安定したところで、メトキシポリエチレングリコールメタクリレート(エチレンオキシドの平均付加モル数25個)108.37gとブトキシポリプロピレングリコールメタクリレート(プロピレンオキシドの平均付加モル数20個)4.22g、メタクリル酸22.41g、メルカプトプロピオン酸1.23g、水33.75gを混合したモノマー水溶液169.98gを4時間、並びに過硫酸アンモニウム1.55gを溶かした水溶液30gを5時間で反応器に滴下した。その後、1時間引き続いて80℃に温度を維持し、重合反応を完結させた。その後、水酸化ナトリウムで中和し、重量平均分子量20,200の本発明の比較水溶性重合体(2)を得た。

【0092】次に、本発明の共重合体(1)～(3)と比較共重合体(1)、(2)を用いてコンクリート試験、およびモルタル試験を行った。

【0093】

【コンクリート試験方法】セメントに普通ポルトランドセメント(秩父小野田セメント株式会社製)、細骨材に大井川水系産陸砂(比重2.60)、粗骨材に青梅産硬質砂岩砕岩(比重2.65、MS20mm)を用いた。

【0094】セメント添加剤は、本発明の水溶性重合体(1)および比較のためには比較水溶性重合体(1)を用いた。

【0095】コンクリートの配合条件は、単位セメント量 660 kg/m^3 、単位水量 165 kg/m^3 、水/セメント比25%、細骨材率40.3%であり、またセメント固形分100重量部に対するセメント添加剤の添加量(重量部)は、表1に示す通りとした。

【0096】上記条件下に、強制練りミキサーを用いて50リッターのコンクリートを製造し、スランプ、フロー値、空気量を測定した。なお、スランプ、空気量の測定は、全て日本工業規格(JIS A 1101、1128、6204)に準拠して行なった。結果を表1に示す。

【0097】

【表1】

		添加量 (wt%/セメント) ¹⁾	分散度 (Mw/Mn)	スランプ値 (cm)	フロー値 (mm)	空気量 (vol%)
実施例1	本発明の共重合体(1)	0.18	1.79	23	420	4.2
比較例1	比較共重合体(1)	0.18	2.10	16	260	4.3

1)セメント重量に対する固形分重量%

【0098】表1の結果から、比較例1の比較共重合体(1)を用いたコンクリートのスランプは16cm、フローは260mmであるのに対して、実施例1の本発明の共重合体(1)のスランプは23cm、フローは420mmと比較例1の比較共重合体(1)よりも充分な減水性能が得られた。

【0099】本発明共重合体(1)は、反応器に単量体の一部を仕込み、残りの単量体と重合開始剤を反応器に滴下する製造方法であるため、分散度が1.79と分子量分布が鋭くなり、減水性能の効果を示す分子量部分が多くなっていると考えられる。このため、充分な減水性能を示した。一方、比較共重合体(1)のように、単量体混合物の全量をあらかじめ反応器に仕込んだ場合は、分散度が2.10と分子量分布がブロードになり、減水効果を示さない低分子量体と高分子量体が増加したため、減水性能が低下したものと考えられる。

【0100】次に、本発明共重合体(2)、(3)および比較共重合体(2)を用いてモルタル試験を行い、モ

ルタルフロー値、空気量を測定した。

【0101】

【モルタル試験方法】モルタルの配合条件は、太平洋普通ポルトランドセメント800g、豊浦標準砂400g、本発明共重合体(2)、(3)あるいは比較共重合体(2)を含む水200gである。

【0102】モルタルはモルタルミキサーにより機械練りでセメントと砂を低速で30秒間空練りし、ついで剤込みの水を投入して5分間混練して調製した。ついで、調製したモルタルを直径55mm、高さ55mmの中空円筒にモルタルを詰め、次に、円筒を垂直に持ちあげた後、テーブルに広がったモルタルの直径を2方向について測定し、この平均値をモルタルフロー値とした。また、連行空気量は、モルタル500mlの重量を測定し、モルタルの容量と重量から連行空気量を算出した。結果を表2に示す。

【0103】

【表2】

		添加量 (wt%/セメント) ¹⁾	モルタルフロー値 (mm)	空気量 (vol%)	貯蔵安定性 ²⁾
実施例1	本発明の共重合体(2)	0.20	133	4.1	○
実施例2	本発明の共重合体(3)	0.20	117	2.3	○
比較例1	比較共重合体(2)	0.20	132	17.6	×

1)セメント重量に対する固形分重量%

2)10%水溶液を一ヶ月静置した時の分離の度合い

【0104】表2の結果から、比較共重合体(2)の連行空気量は17.6vol%と非常に高い空気連行性を示したのに対して、本発明共重合体(2)、(3)の連行空気量はそれぞれ、4.1vol%、2.3vol%と十分に低い空気連行性を示した。

【0105】本発明共重合体が十分に低い空気連行性を示した理由としては、本発明の製造方法が反応容器内の水の濃度を50重量%以下としたことにある。水の濃度を50重量%以下とすることで、消泡性を表すブトキシポリプロピレングリコールメタクリレート効率よく共重合することができる。一方、比較共重合体(2)の製造方法では、反応容器内は水であるので、疎水性の高いブトキシポリプロピレングリコールメタクリレートは水から分離してしまい低空気連行性を有する共重合体を得ることができず、連行空気量が多くなったものと考えら

れる。

【0106】また、本発明共重合体(2)、(3)および比較共重合体(2)の10重量%水溶液を調整し、50℃で静置し、目視による貯蔵安定性を調べた。その結果を表2に示す。本発明共重合体(2)、(3)は良好な貯蔵安定性を示したが、比較共重合体(2)は、貯蔵安定性が悪く液面に油状のものが分離した。

【0107】

【発明の効果】以上述べたように、本発明の重合体の製造方法を用いれば、高い減水性能を維持したまま、生産性を向上させることができ、優れたセメント分散性および分散保持性を有するので、モルタルやコンクリートの作業性を向上させることができる。また、低空気連行性のセメント添加剤が容易に製造できるため、所望のモルタルやコンクリートの強度を容易に得ることができる。

フロントページの続き

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	キーワード (参考)
C O 8 F 220/26		C O 8 F 220/26	
290/06		290/06	
// C O 4 B 103:32			

(72)発明者	川上 浩克	F ターム (参考)	4J011 AA05 AC03 BA06 BB01 BB02
	大阪府吹田市西御旅町 5 番 8 号 株式会社		BB07 BB12
	日本触媒内		4J027 AC02 AC03 AC04 AC06 AC07
			AF04 AF05 AF06 AJ02 AJ08
			BA02 BA03 BA04 BA05 BA06
			BA07 BA08 BA10 BA13 BA14
			BA18 BA19 BA20 BA21 BA26
			BA29 CB02 CB03 CB06 CB07
			CB09 CC02 CD00
			4J100 AJ02Q AJ08Q AJ09Q AK08Q
			AK18Q AL08P AL09P BA02P
			BA03P BA04P BA05P BA06P
			BA08P BA09P BC43P BC49P
			CA03 CA04 FA08 FA37 JA67